

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭55-39533

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ②④公告 昭和55年(1980)10月13日  
C 07 C 67/10 6556-4H 発明の数 1  
B 01 J 31/02 102 7059-4G

(全3頁)

1

⑥ω-ビニロキシアリルカルボキシレートの製造法

①特 願 昭46-49700

②出 願 昭46(1971)7月5日

公 開 昭48-14615

③昭48(1973)2月23日

⑦発 明 者 出光堂

藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

⑦発 明 者 岸田正彦

藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

⑦発 明 者 西久保忠臣

藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

⑦発 明 者 綿飼新治

藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

⑦出 願 人 日本オイルシール工業株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑦代 理 人 弁理士 吉田俊夫

⑧特許請求の範囲

1 不飽和カルボン酸とω-ハロゲンアルキルビニルエーテルとを約20〜60℃の反応温度でタール塩基類またはこれらを含む溶媒中で縮合させることを特徴とするω-ビニロキシアリルカルボキシレートの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、ω-ビニロキシアリルカルボキシレートの製造法に関する。更に詳しくは、不飽和カルボン酸とω-ハロゲンアルキルビニルエーテルとを縮合させてなるω-ビニロキシアリルカルボキシレートの製造法に関する。

ω-ビニロキシアリルカルボキシレート、例えばその代表的な化合物であるβ-ビニロキシエチルアクリレートは、それぞれ反応性の異つたジビニル基を有する化合物であり、これらのビニル基を利用してこの化合物の単独重合または共重合を行うことにより重合体を与える。例えば、この

2

アクリレートを金属ナトリウム、グリニヤール試薬、有機金属化合物などを重合開始剤として用いてアニオン重合を行ない、単独重合あるいはエチルアクリレート、ブチルアクリレートなどと共重合させることにより耐油性のすぐれたアクリルゴムが得られ、得られるゴムは側鎖にビニロキシ二重結合を有するために天然ゴムと同様に硫黄加硫が可能である。また、このアクリレートをカチオン重合触媒、例えば三フッ化ホウ素、塩化第二鉄、三塩化アルミニウム、四塩化スズなどと共役酸となる水、エーテル、有機酸などとの錯化合物を用いて単独重合または他のビニルエーテル類、例えばビニルイソブチルエーテルなどと共重合させると、側鎖にアクリル酸エステル基を有するビニルエーテル重合体を得られ、これらの重合体も側鎖に二重結合を有する弾性体であるため天然ゴムと同様に硫黄加硫が可能な合成ゴムを与える。更に、エチルアクリレートにこのアクリレートを約5〜10% (モル) 混合してラジカル共重合を行うことにより硫黄加硫が可能なアクリルゴムを与え、この低重合物はアクリレート接着剤として使用し得る。また、β-ビニロキシエチルメタクリレートも同じく重合性単量体であり、このメタクリレートをメチルメタクリレートと共重合させることにより、ポリメチルメタクリレートよりも機械的強度の大きいメタクリレート樹脂を与える。

本発明は、このように有用なω-ビニロキシアリルカルボキシレートの製造法に係るものであり、該製造法は不飽和カルボン酸とω-ハロゲンアルキルビニルエーテルとをタール塩基類またはこれらを含む溶媒中で縮合させることからなる。

β-ビニロキシエチルアクリレートまたはメタクリレートの製造方法として、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩と2-ハロゲンエチルビニルエーテルとを縮合させる方法が本出願人により発明されており(特願昭45-6320号参照)、この方法もなかなか有効な方法ではあ

3

るが、アクリル酸またはメタクリル酸をアルカリ金属塩の形で用いなければならないこと、2-ハロゲンエチルビニルエーテルを溶媒兼用で用いるため大過剰に使用しなければならないこと、従つてその回収を必要とすること、高価なトリエチルメチルアンモニウムアイオダイドを触媒として用いなければならないこと、反応が2-ハロゲンエチルビニルエーテル、例えば2-クロルエチルビニルエーテル（沸点 $109^{\circ}\text{C}/740\text{mmHg}$ ）の還流温度で行われるため、アクリル酸またはメタクリル酸金属塩の重合防止剤を用いなければならないことなどの点に難点があつた。

本発明は、これらの難点を解決し、工業的に有利に $\omega$ -ビニロキシアルキルカルボキシレートを生産する方法を提供するものである。本発明の方法では、反応の溶媒としてタール塩基類またはこれらを含む溶媒を用いることにより、 $\omega$ -ハロゲンアルキルビニルエーテルと反応する相手の原料として遊離の不飽和カルボン酸を用いることができ、縮合反応を特別の触媒を使用せずに導くことができる。

溶媒として用いられるタール塩基は、例えばビリジン、ピコリン、ルチジン、キノリン、イソキノリン、コリジンなどの化合物であり、特に $\pi$ -コリジン（2・4・6-トリメチルビリジン）は最も好ましいタール塩基である。用いられる溶媒の量は、一般にカルボン酸に対しモル比で約1~5倍、好ましくは約1~3倍の範囲である。

これらのタール塩基類のうち、特定のものは他の不活性有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどで希釈した混合溶媒の形で用いることができる。かかるタール塩基としてはビリジンが挙げられ、ビリジン1モルに対し約5モル以下の範囲の割合で他の溶媒を混合して用いることができる。しかしながら、ルチジン、2・4・6-コリジンなどの場合には、これらの不活性有機溶媒を混合すると、反応は全く進行しない。

$\omega$ -ハロゲンアルキルビニルエーテルと縮合する塩を形成していない遊離の不飽和カルボン酸としては、不飽和の一価または多価の脂肪族または芳香族のカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、ソルビン酸、フレイン酸、けい皮酸などが用いられる。

4

縮合反応は、一般に不飽和カルボン酸をタール塩基類またはこれらを含む溶媒中に仕込み、これをかきまぜながら $\omega$ -ハロゲンアルキルビニルエーテルを加え、約 $20\sim60^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $25\sim50^{\circ}\text{C}$ で約 $5\sim10$ 時間程度反応させることとなり、反応混合物を水洗し、有機層を分留（必要に応じて再結晶）することによつて $\omega$ -ビニロキシアルキルカルボキシレートが取得される。

このような本発明の方法によれば、製鉄中の副生成物として多量に得られる廉価なタール塩基類を反応の溶媒として用いることにより、遊離の不飽和カルボン酸を反応の原料として使用することができ、特別な触媒の使用を必要としないこと、反応を室温付近で行うことができること、その結果カルボン酸として重合性不飽和カルボン酸を用いた場合にあつても必ずしも重合防止剤の添加を必要とはしないこと、重合性不飽和基を有する原料物質や生成物に熱重合などの副反応が生じ難いこと、従つて高純度の生成物が容易に高収率で得られることなどの効果が得られる。

次に実施例について、本発明を説明する。

#### 実施例 1

アクリル酸36g（0.5モル）および $\pi$ -コリジン181.6g（1.5モル）を容量200mlのフラスコに仕込み、かきまぜながらこれに2-クロルエチルビニルエーテル53g（0.5モル）を滴下し、室温で10時間反応させた。反応終了後、反応混合物を500mlの水で3回洗浄し、分離した有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、分留した。沸点 $74\sim75^{\circ}\text{C}/15\text{mmHg}$ の留分として、 $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート66.8g（収率94%）が得られた。

#### 実施例 2

実施例1の反応において、アクリル酸の代りにソルビン酸56g（0.5モル）を用いて反応させると、沸点 $103\sim105^{\circ}\text{C}/5\text{mmHg}$ の留分として、 $\beta$ -ビニロキシエチルソルベート47.6g（収率85%）が得られた。

#### 実施例 3

実施例1の反応において、アクリル酸の代りにクロトン酸43g（0.5モル）を用いて反応させると、沸点 $76\sim78^{\circ}\text{C}/5\text{mmHg}$ の留分として、 $\beta$ -ビニロキシエチルクロトネート38.9g（収率90%）が得られた。

5

## 実施例 4

実施例 1 の反応において、アクリル酸の代りにマレイン酸 2.9 g (0.25 モル) を用いて反応させると、沸点 53~56℃ / 10 mmHg の留分として、 $\beta$ - $\beta'$ -ジ(ビニロキシエチル)マレエ

## 実施例 5

実施例 1 の反応において、 $\gamma$ -コリジンの代りにビリジン 11.75 g (1.5 モル) を用いて 50℃ で反応を行うと、沸点 73~74℃ / 13 mmHg の留分として、 $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレ

## 実施例 6

実施例 1 の反応において、 $\gamma$ -コリジンの代りに  $\beta$ -ピコリン 13.9 g (1.5 モル) を用いて反

## 実施例 7

実施例 1 の反応において、 $\gamma$ -コリジンの代りに 2-6-ルチジン 16.0 g (1.5 モル) を用いて 50℃ で反応を行うと、沸点 74~75℃ / 15 mmHg の留分として、 $\beta$ -ビニロキシエチル

6

アクリレート 4.6.2 g (収率 65%) が得られた。

## 実施例 8

アクリル酸 3.6 g (0.5 モル)、ビリジン 4.0 g (0.5 モル) およびトルエン 12.8 g (1.5 モル) を混合し、かきまぜながらこれに 2-クロルエチルビニルエーテル 5.3 g (0.5 モル) を徐々に加え、室温で 10 時間反応させた。反応終了後、実施例 1 と同様に処理し、沸点 74~75℃ / 15 mmHg の留分として、 $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート 5.3.3 g (収率 75%) が得られた。

## 実施例 9

実施例 9 の反応において、トルエンの代りにベンゼン 11.7 g (1.5 モル) を用いて反応を行うと、沸点 74~76℃ / 15 mmHg の留分として、 $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート 5.6.7 g (収率 80%) が得られた。

## 実施例 10

実施例 9 の反応において、トルエンの代りにベンゼン 7.8 g (1.0 モル) を用いて反応を行うと、沸点 74~75℃ / 15 mmHg の留分として、 $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート 5.1.8 g (収率 73%) が得られた。

**Claim**

(Page 77, column 1, lines 21 to 25)

1. A process for producing an  $\omega$ -vinylalkoxyalkyl carboxylate, comprising condensing an unsaturated carboxylic acid with an  $\omega$ -halogenoalkyl vinyl ether in a kind of tar bases or a solvent containing these tar bases at a reaction temperature of about 20 to 60°C.

**Detailed description of the invention**

10 (Page 77, column 1, lines 27 to 37)

The present invention relates to a process for producing an  $\omega$ -vinylalkoxyalkyl carboxylate. More particularly, the present invention relates to a process for producing an  $\omega$ -vinylalkoxyalkyl carboxylate, comprising condensing an unsaturated carboxylic acid with an  $\omega$ -halogenoalkyl vinyl ether.

The  $\omega$ -vinylalkoxyalkyl carboxylates, represented by  $\beta$ -vinylalkoxyethyl acrylate, are compounds having divinyl groups different in reactivity. These compounds can be homopolymerized or copolymerized by taking advantage of these vinyl groups to give a polymer.

20 (Page 78, column 3, lines 15 to 21)

In the process of the invention, a free, unsaturated carboxylic acid can be used as a raw material for the reaction with an  $\omega$ -halogenoalkyl vinyl ether in a reaction solvent of

tar bases or a solvent containing these tar bases, so that the condensation reaction can be started without any extra catalyst.

(Page 78, column 3, lines 38 to 44)

- 5        Examples of the free, unsaturated carboxylic acid which is not forming any salt and which is condensed with an  $\omega$ -halogenoalkyl vinylether include unsaturated, monovalent or polyvalent, aliphatic or aromatic carboxylic acids, such as acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, crotonic acid, oleic acid, sorbic acid, fuleic acid (doubtful, provably writing error in the original text) and cinnamic acid.
- 10